



TITLE:

Study on Physicochemical Properties of Oxygen Gas and Oxides in Molten Salts(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kado, Yuya

CITATION:

Kado, Yuya. Study on Physicochemical Properties of Oxygen Gas and Oxides in Molten Salts. 京都大学, 2010, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2010-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/120408>

RIGHT:

(続紙 1)

| | | | |
|---|--|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (エネルギー科学) | 氏名 | 加登 裕也 |
| 論文題目 | Study on Physicochemical Properties of Oxygen Gas and Oxides in Molten Salts (熔融塩中における酸素ガス及び酸化物の物理化学的特性に関する研究) | | |
| (論文内容の要旨) | | | |
| <p>本論文は、高温熔融塩中における電気化学的手法を用いた酸化リチウムの溶解度測定、また新規陽極材料としてボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を用い、酸素発生電極としての安定性評価及び酸化物イオンに関する熱力学量測定について検討したものであり、全7章から成り立っている。</p> <p>第1章は、序論であり、不溶性酸素発生電極を利用したアプリケーションについて解説し、BDD電極が新規陽極材料として使用できる可能性を説明することにより、本研究の背景と目的を述べている。また、本論文の内容について総括的に説明している。</p> <p>第2章では、実験に用いた薬品の取扱い、電気化学測定及び分析方法について述べている。</p> <p>第3章では、熔融LiCl-KCl (58.5:41.5, 75:25, 90:10, 100:0 mol%)系において、673から923 Kの温度域で電気化学的手法を用い、酸化リチウムの溶解度を測定した。作用極にグラッシーカーボン電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを行うと、二酸化炭素ガス発生に起因する酸化電流が観察される。そのピーク電流値は酸化リチウムを添加するに従って増大し、飽和すると一定値を示す。そこで、電流値が一定となった際の添加量を溶解度と決定した。その結果、酸化リチウムの溶解度は温度の上昇とともに増大することが確認された。また、酸化リチウムの溶解度はLiClを多く含む系の方が大きくなり、熔融塩の組成依存性が極めて大きいことが判明した。従って、熔融塩の組成を調整することによって、比較的低温でも酸化物溶解度の大きい電解浴が得られることが期待される。さらに、これらの結果をもとにO_2/O^{2-}の標準式量酸化還元電位を導出したところ、LiClを多く含む電解浴の方がより貴な電位を示すことが判明した。</p> <p>第4章では、大きな酸化リチウム溶解度を持つLiClとCaCl₂をともに含むことから、比較的低温で大きな酸化リチウム溶解度を持つと期待できる共融組成LiCl-NaCl-CaCl₂に注目し、酸化物イオンの電気化学的挙動について検討を行った。前段階として、773 Kにおいて電気化学窓を測定し、3.4 Vと決定した。電解後のガス分析からアノード限界反応は塩素ガス発生、電析物の元素分析からカソード限界反応はLi-Na-Caの合金析出であることが判明した。また、第3章と同様の方法を用いて、773 Kにおける酸化リチウムの溶解度は5.2 mol%であると決定され、比較的低温で酸化リチウムの溶解度が大きいことが確認できた。次に、BDD電極を用いて、サイクリックボルタンメトリー及び定電位電解を行うことによって酸素ガス発生が観察され、赤外分光法から短時間の電解では二酸化炭素や一酸化炭素は発生していないことを確認した。さらに、X線回折及び顕微ラマン分光法から電解前後によってダイヤモンド構造が変化しないこ</p> | | | |

とが確認され、不溶性酸素発生電極として使用できる可能性を見出した。

第5章では、BDD電極の酸素発生電極としての安定性を評価した。まず、化学的安定性を検討するため酸素雰囲気中熱重量測定を行った。870 K付近から重量減少が観察され、870 K以下の温度域で酸素発生電極として使用できる可能性が示された。次に、電気化学的安定性を評価するため、熔融LiCl-KCl (58.5:41.5, 75:25 mol%)、共融LiCl-CaCl₂ (64:36 mol%)及び共融LiCl-NaCl-CaCl₂ (52.3:13.5:34.2 mol%)において、定電流電解を行い、電子顕微鏡観察、X線回折及び顕微ラマン分光測定によって表面分析を行った。その結果、BDD電極は773 K以下の熔融LiCl-KCl中で酸素発生電極として安定に動作することが判明した。また、電極の安定性は、酸化物イオン濃度及びLiCl-KClの組成には依存しないことが示唆された。一方で、熔融LiCl-CaCl₂及びLiCl-NaCl-CaCl₂中では長時間電解によって電極の消耗が確認され、BDD電極はLiCl-KCl系における方がより安定であることが確認された。この理由として、CaCl₂を含む電解浴では酸素発生過電圧が大きいことが考えられる。これらの結果から、BDD電極の高い安定性及び酸化リチウムの大きな溶解度を考慮すると、BDD電極を対極に用いた金属酸化物の電解還元プロセスには、熔融LiCl-KCl (75:25 mol%)が最も適切な電解質の候補であることが分かった。

第6章では、熔融LiCl-KCl (58.5:41.5, 65:35, 70:30, 75:25 mol%)系においてBDD電極を用いて酸素電極反応について熱力学的検討を行った。まず、0.5 mol%の酸化リチウムを含む共融LiCl-KCl (58.5:41.5 mol%)において種々の酸素圧に対する起電力を測定したところ、酸素圧の対数に対して直線的に変化し、その傾きから反応電子数が1.91と計算された。同様に、0.5 atmの酸素雰囲気中における種々の酸化物イオン濃度に対する起電力測定から反応電子数は2.03と計算された。これらの結果から、BDD電極上の反応の電子数はほぼ2であることが確認され、酸素電極反応 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$) を正確に観察できることが判明した。他の組成でも同様に測定を行い、 O_2/O^{2-} の標準式量酸化還元電位を導出した結果、第3章の結果と同様にLiClを多く含む電解浴の方がより貴な電位となることが確認された。白金電極を用いた過去の報告では混成電位を観察している可能性が大きいとため、BDD電極によってより正確に測定できたと考えられる。また、熔融塩中におけるLi₂Oの生成自由エネルギー変化、エントロピー変化及びエンタルピー変化を計算し、LiClのモル分率1まで外挿することによって、LiCl単塩における熱力学量を導出した。さらに、酸化物イオンの活量係数を導出したところ、LiClを多く含む方が活量係数は小さくなることが判明した。

第7章は、結論であり、本論文で得られた成果および今後の展望について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、高温熔融塩中における酸化リチウムの溶解度を電気化学的手法により測定し、不溶性酸素発生電極の新規材料としてボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を用い、安定性及び酸化物イオンに関する熱力学量の検討により得られた有用な知見をまとめたものであり、主な結果は以下の通りである。

熔融LiCl-KCl (58.5:41.5, 75:25, 90:10, 100:0 mol%)系において、673-923 Kの温度域で酸化リチウムの溶解度を測定し、溶解度は温度の上昇とともに増大すること、LiClを多く含む系の方が溶解度が大きいことを明らかにしている。さらに、それらの結果をもとに O_2/O^{2-} の標準式量酸化還元電位を導出している。

773 Kの共融組成LiCl-NaCl-CaCl₂に注目し、電気化学窓は3.4 V、酸化リチウムの溶解度は5.2 mol%であるところを確認し、比較的低温で酸化リチウムの溶解度が大きいことを明らかにしている。また、BDD電極上で酸素ガス発生を確認し、不溶性酸素発生電極として使用できる可能性を見出している。

長時間の定電流電解試験により、BDD電極は、773 K以下の熔融LiCl-KCl系において、酸化物イオン濃度及び電解浴組成にかかわらず酸素発生電極として安定に動作することを確認している。一方で、熔融LiCl-CaCl₂及びLiCl-NaCl-CaCl₂中では長時間電解によって電極が消耗し、酸素発生電極としての安定性が電解浴構成イオン、特にCa²⁺イオン、に大きく依存することを明らかにしている。これらの結果から、BDD電極を対極に用いた金属酸化物の電解還元プロセスには熔融LiCl-KCl (75:25 mol%)が最も適切な電解質の一つであると提案している。

熔融LiCl-KCl (58.5:41.5, 65:35, 70:30, 75:25 mol%)系において、BDD電極上の酸素電極反応について熱力学的検討を行い、 O_2/O^{2-} の標準式量酸化還元電位、酸化物イオンの活量係数などの熱力学量を導出している。

以上、これらの酸素ガス及び酸化物イオンに関する検討は、酸化物イオンの関わる熔融塩電気化学プロセスへの応用が期待される内容であり、これまで不十分であった酸化物イオンに関する熱力学量をより正確に測定しているため、学術的にも工業的にも非常に有意義なものである。これらの成果をまとめた本論文は、博士学位論文の水準を十分満たしていると判断し、博士の学位審査の請求に値すると認める。また、修了に必要な単位を修得済みであることを確認した。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月27日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降